

**< Japanese Unexamined Patent Publication No. 54-38299 >**

**Abstract**

The present invention relates to a crystal for synthetic gem, in particular, to an alexandrite synthetic monocrystal which reproduces hue and metachromasy of natural alexandrite. The present invention provides an alexandrite synthetic monocrystal comprising aluminium oxide and beryllium oxide as main components, and chromium as a coloring agent, wherein a 0.00075 to 2.95% by weight of vanadium is contained.

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭54—38299

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 01 F 7/00  
B 01 J 17/00

識別記号

⑫日本分類  
15 P 1  
13(7) D 5

庁内整理番号  
6816—4G  
6703—4G

⑬公開 昭和54年(1979)3月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭アレキサンドライト合成単結晶

⑮特 願 昭52—105116

⑯出 願 昭52(1977)8月31日

⑰発 明 者 町田尚  
京都市伏見区久我本町11番地17  
京都セラミック株式会社材料  
研究所内

⑱発 明 者 芳原洋一郎  
京都市伏見区久我本町11番地17  
京都セラミック株式会社材料  
研究所内

⑲出 願 人 京都セラミック株式会社  
京都市山科区東野井上町52番地  
11

明 細 書

1. 発明の名称

アレキサンドライト合成単結晶

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化アルミニウム、酸化ベリリウムを主成分とし、着色剤としてクロムを含むアレキサンドライト合成単結晶において、バナジウムを0.00075～2.95重量%含有させたことを特徴とするアレキサンドライト合成単結晶。
- (2) 前記バナジウムを0.0009～2.498重量%含有させて成る特許請求の範囲第1項記載のアレキサンドライト合成単結晶。
- (3) 前記結晶中に、クロムを0.00008～2.45重量%含有させて成る特許請求の範囲第1項記載のアレキサンドライト合成単結晶。

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成宝石用結晶に関し、特に天然アレキサンドライトの色合い及び変色性を再現したアレキサンドライト合成単結晶に関するものである。

クリソベリル結晶構造を有するアレキサンドライトを人工的に育成しようとする研究は既になされているが、アレキサンドライトの合成宝石として商品化するための課題は、現在、最高級品として認められているウラル産天然アレキサンドライトにその色合い及び変色性を如何にして似させるかという点にある。すなわち、自然光下で緑色ないし青緑色を呈し、電燈（タングステン）光下で赤色ないし赤紫色を呈することが要求される。

この課題を解決するため、米国特許第3,912,581号明細書によれば、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）及び酸化ベリリウム（ $BeO$ ）の主成分にクロム（Cr）及び鉄（Fe）を添加することが提案されている。このクロムの添加はアレキサンドライト合成単結晶に変色性を与える主要因となる元素ではあるが、このクロムの添加のみではその色合い及び変色性はウラル産天然アレキサンドライトと比較すると非常に劣悪であり、合成宝石としての市場価値は極めて

低い。そのため前記米国特許では第2の添加物として鉄を適用し、クロムの色と鉄の色との混合により所望の色調に近づけようと試みたものである。

しかしながら、この公知のアレキサンドライト合成単結晶は、添加物としてクロムのみを使用した場合に比して変色性は多少改良されているが、鉄の添加により自然光下の色が緑色を基調としてやや黄味ないし茶色味を帯びており、ウラル産天然アレキサンドライトの緑色と比較すると見劣りする。更に、この合成単結晶をタンダステン光に曝して色変化を観察すると、赤紫色に変色はするものの、前記黄味ないし茶色味の影響により色変化の敏感さ、或いは激しさが損われることになり、変色性においてもウラル産天然アレキサンドライトとほぼ同等とは言えないものであり、依然として満足し得るアレキサンドライト合成単結晶を製供するに至っていない。

本発明者等はかかる点に鑑み研究した結果、

晶の方位を定めて切断したものであつてもよい。

本発明のアレキサンドライト合成単結晶の主原料物質は酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、ベリリウム ( $BeO$ ) であり、これに添加される増色成分はクロム ( $Cr$ ) とバナジウム ( $V$ ) である。クロムとしてはクロム酸化物、例えば酸化クロム (Ⅲ) ( $Cr_2O_3$ )、酸化クロム (Ⅳ) ( $CrO_2$ )、バナジウムとしてはバナジウム酸化物、例えば酸化バナジウム (Ⅴ) ( $V_2O_5$ )、酸化バナジウム (Ⅳ) ( $VO_2$ )、酸化バナジウム (Ⅲ) ( $VO$ ) がいずれも好適に使用される。

育成されたアレキサンドライト合成単結晶中のクロム及びバナジウムの含有量に關し、特にバナジウムの含有量がその色合い及び変色性に対して敏感に影響することが実験上判明した。

本発明のアレキサンドライト合成単結晶においては、ウラル産天然アレキサンドライトが有する優美な色合い及びユニークな変色性を与えるために、単結晶中に 0.00075 ~ 2.95 重量%、好ましくは 0.0009 ~ 2.498 重量% のバナジ

ウムを含有させることが重要である。バナジウムの含有量が 0.0007 重量% 以下の場合には自然光下で緑色にならずむしろ赤色に近くなり、しかもタンダステン光に曝しても色変化はしない。また、3 重量% 以上の場合には自然光下で濃青緑色となり且つタンダステン光下の色変化も全くなり、いずれの場合もアレキサンドライト合成宝石としての商品価値はない。したがつて、所望の色合い及び変色性を得るためには前記適正範囲内となるようにバナジウムの含有量を考慮しなければならぬ。

また、前記適正範囲内のバナジウムに最も適合するクロムの含有量は 0.00006 ~ 3.45 重量% であるが、この範囲を多少逸脱しても合成宝石として市場価値が低下するという程でもない。ただし、6 重量% を超えると自然光下で緑色を呈さず赤色となり、合成宝石としての商品価値はなくなる。

アレキサンドライト合成単結晶中にクロムとバナジウムの含有量を前記適正範囲に維持する

上記単結晶製造法において使用される種子結晶は天然クリソベリル結晶であつても、合成結

晶の方位を定めて切断したものであつてもよい。

また、前記適正範囲内のバナジウムに最も適合するクロムの含有量は 0.00006 ~ 3.45 重量% であるが、この範囲を多少逸脱しても合成宝石として市場価値が低下するという程でもない。ただし、6 重量% を超えると自然光下で緑色を呈さず赤色となり、合成宝石としての商品価値はなくなる。

アレキサンドライト合成単結晶中にクロムとバナジウムの含有量を前記適正範囲に維持する

ために、酸化アルミニウム及び酸化ベリリウムの主原料とクロム酸化物及びバナジウム酸化物の着色剤物質との適正な混合組成比は、実験上容易に求められるが、主原料と着色剤物質との酸液に対してクロムが0.0006～3.5重量%の範囲内、バナジウムが0.0008～3.0重量%、特に好ましくは0.001～2.5重量%の範囲内となるように算定することができる。

本発明のように、アレキサンドライト合成単結晶中に着色剤成分として同様のクロム以外に0.00075～2.95重量%のバナジウムを含有させた場合には、該合成単結晶は自然光下で優美な緑色ないし青緑色を呈し、更にタングステン光下で敏感に且つ強く赤色ないし赤紫色に変色し、ウラル産天然アレキサンドライトと極めて類似し、市場価値の高いアレキサンドライト合成宝石となる。特に、合成単結晶中のバナジウムの含有量が0.0009～2.498重量%のとき、ウラル産天然アレキサンドライトと識別が困難である程度に同等ないしはそれ以上の色

原子吸光分析法による分析の結果、この単結晶中には0.401重量%のクロムと0.138重量%のバナジウムを含有していた。この単結晶は自然光下で緑色を呈し、タングステン光に曝すと、敏感に且つ強く赤紫色に変色し、色合い及び変色性においてウラル産天然アレキサンドライトと同等もしくはそれ以上のものであることが認められた。

## 〔実施例8〕

(組成物)	(重量%)
酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )	77.16
酸化ベリリウム( $BeO$ )	18.01
酸化クロム(Ⅲ)( $Cr_2O_3$ )	0.60
酸化バナジウム(Ⅴ)( $VO_3$ )	4.28

実施例1と同様の方法により上記組成比の酸液から単結晶を成長させた。得られた単結晶は実施例1と同様の比重、屈折率、複屈折率であり、原子吸光分析の結果はクロム0.401重量%、バナジウム2.598重量%であつた。この単結晶は自然光下で青緑色を呈するが、タング

合い及び変色性を呈示する。

上述した本発明の顕著な利点は以下に示す実施例及び比較例により容易に認識される。

## 〔実施例1〕

(組成物)	(重量%)
酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )	79.50
酸化ベリリウム( $BeO$ )	18.85
酸化クロム(Ⅲ)( $Cr_2O_3$ )	0.80
酸化バナジウム(Ⅴ)( $V_2O_5$ )	0.85

上記組成物を直径50mmのルツボに入れ、これを耐溶融用装置中に置き、不活性ガスを石英管中に拡散しながらルツボを約1900℃まで加熱し、その温度を1時間保持した。次いで予め用意した天然クワンバール種子結晶を酸液中に投入し結晶成長を開始した。この種子結晶を70 r.p.mで回転し直径85mmまで結晶成長させ、長さ160mmの単結晶が得られるまで25mm/hrの速度で引き上げを維持した。かくして得られた単結晶は比重3.72、屈折率1.748～1.753、複屈折率+0.009であつた。また、

スタン光下の赤紫色が実施例1の試料よりやや弱かつた。しかし、ウラル産天然アレキサンドライトと比較して何等異色はなく合成宝石用結晶としての市場価値は充分高いものと認められた。

## 〔実施例2〕

(組成物)	(重量%)
酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )	79.70
酸化ベリリウム( $BeO$ )	19.45
酸化クロム(Ⅲ)( $Cr_2O_3$ )	0.8488
酸化バナジウム(Ⅴ)( $V_2O_5$ )	0.0018

実施例1と同様の方法により上記組成比の酸液から単結晶を成長させた。得られた単結晶の比重、屈折率、複屈折率は実施例1と同様であり、原子吸光分析の結果はクロム0.68重量%、バナジウム0.0008重量%であつた。この単結晶は自然光下の緑色がやや弱い、タングステン光下の色変化は良く、実施例2と同様にウラル産天然アレキサンドライトと比較して何等異色はなかつた。

〔実施例 4〕

実施例 1 と同一の組成物 4.5 重量% にフラックスとしてモリブデン酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) 9.5.5 重量% を加え、これを約 1300°C の温度に加熱して融液を形成し、次いで緩やかな温度勾配をもつて徐冷しつつ融液中に予め用意した天然クリソベリル電子結晶を配置し、この電子結晶上に単結晶を成長させた。この単結晶の比重、屈折率、複屈折率は実施例 1 と同様であり、原子吸光分析の結果はクロム 0.39.5 重量%、バナジウム 0.18.8 重量% であつた。この単結晶の色合い及び変色性の観察結果は実施例 1 と同様であつた。

〔比較例 1〕

(組成物)	(重量%)
酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	74.67
酸化ベリリウム ( $\text{BeO}$ )	18.40
酸化クロム (Ⅲ) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	0.98
酸化バナジウム (Ⅴ) ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )	6.0

実施例 1 と同様の方法により上記組成比の融

ドライト合成単結晶中に適正範囲のバナジウムを含有させたことにより、最高級宝石の一つであるウラル産天然アレキサンドライトの色合い及び変色性と同等の合成単結晶が得られ、市場価値の高いアレキサンドライト合成宝石の提供が可能となる。

なお、本発明のアレキサンドライト合成単結晶は上述の実施例にのみ限定されるものではなく、特許請求の範囲内において種々の変更、代替、付加が可能である。

特許出願人 京都セラミックス株式会社

代表者 稲 盛 和 夫

特開昭54-38299(4)

液から単結晶を成長させた。この単結晶の原子吸光分析の結果はクロム 0.62 重量%、バナジウム 8.81 重量% であつた。この単結晶は自然光下で濃青緑色を呈し、且つ tungsten 光下に曝しても同じく濃青緑色であり変色性はなかつた。

〔比較例 2〕

(組成物)	重量%
酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	79.50
酸化ベリリウム ( $\text{BeO}$ )	18.60
酸化クロム (Ⅲ) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	1.9995
酸化バナジウム (Ⅴ) ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )	0.0005

実施例 1 と同様の方法により上記組成比の融液から単結晶を成長させた。この単結晶の原子吸光分析の結果はクロム 1.85 重量%、バナジウム 0.00028 重量% であつた。この単結晶は自然光下で赤色を呈し、tungsten 光下でも同様に赤色であり変色性はなかつた。

上記実施例及び比較例の対比により容易に理解されるように、本発明によれば、アレキサン